Ueber

einige besondere Benzolderivate.

Habilitationsschrift,

welche zur

Erlangung der venia docendi

mit

Genehmigung der philosophischen Facultät

zu Marburg

am 12. Februar 1876

Vormittags 10 Uhr

öffentlich vertheidigt werden wird

von

F. Fittica.

Marburg,
1876.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0029

In seiner bedeutenden Abhandlung „über aromatische Verbindungen“ hat Kekulé *) zuerst die charakteristischen Unterschiede der aromatischen Körper von den Körpern der Fettreihe hervorgehoben. Er zeigte, wie wesentlich diese Unterschiede seien, welche man bis dahin weniger beachtet hatte, als die Analogieen zwischen jenen beiden Klassen organischer Verbindungen, die hauptsächlich von Kolbe erkannt waren. Indem Kekulé dabei auf die Annahme der constanten Valenz eines jeden organischen Elementes fufste, stellte er die Hypothese auf, welche nach ihm benannt und die Veranlassung zur Entdeckung so vieler wichtiger Verbindungen wurde.

Diese Hypothese fand sogleich begeisterte Anhänger und in kurzer Zeit bekannte sich die Mehrzahl der Chemiker zu derselben. Auf der anderen Seite fehlte es indessen nicht an Einsprüchen, welche hauptsächlich von Kolbe ausgingen. Nichtsdestoweniger haben sich aber die Anhänger der Benzolhypothese vermehrt und es ist auch jetzt noch immer keine Thatsache bekannt, welche die Constitution des Benzolkerns, wie sie Kekulé sich denkt, in Frage zu stellen vermag, wenn ich auch im Folgenden versuchen werde zu zeigen, dafs die Vorstellungen über die Seitenketten am Benzol manche Zweifel erregen können.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **137**, 129.

Auf Grund seiner Ansichten hat Kekulé für Mono- und Pentabenzolderivate nur die Existenz einer einzigen Art, somit keines Isomeren behauptet. Die Salylsäure von Kolbe, welche dem widersprach, wurde von Reichenbach und Beilstein als mit der Benzoësäure identisch festgestellt und ist ganz kürzlich von dem Ersteren *) als eine mit einer Spur fremder Substanz verunreinigte Benzoësäure erkannt worden, und die zwei isomeren Pentachlorbenzole sind von Ladenburg **) aus dem Wege geräumt. Der Letztere ***) hat sodann, um darzuthun, dafs überhaupt nur ein Monoderivat des Benzols existenzfähig sei, den Beweis in seiner Art geführt, dafs die Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig seien. Derselbe zieht nämlich aus der Thatsache, dafs aus Phenol mittelst Ueberführung in Brombenzol Benzoësäure gebildet werden kann, den Schlufs : es stehe das Carboxyl in der letzteren an derselben Stelle, wie das Hydroxyl im Phenol, und kommt ferner deshalb, weil die Oxybenzoësäuren, deren Hydroxyle drei verschiedene Wasserstoffe vertreten, sämmtlich durch Abspaltung von Kohlensäuren *dasselbe* Phenol liefern, zur Ueberzeugung, dafs mindestens vier Wasserstoffe des Benzols gleichwerthig seien. Die Gleichwerthigkeit der übrigen zwei Wasserstoffe ergiebt sich nach Ladenburg †) aus dem von ihm bewiesenen Satz, dafs im Benzol zu jedem Wasserstoff zweimal zwei andere symmetrisch liegen.

Was die Biderivate betrifft, so lassen sich dem Obigen zufolge, d. h. bei der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe, nur drei Isomeriefälle denken. Ladenburg ††) hat

*) Journal für praktische Chemie, Juni 1875.

) Ann. Chem. Pharm. **172, 331.

***) Daselbst und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 1687.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 140 und **5**, 322.

††) Ann. Chem. Pharm. **172**, 349.

nun zu zeigen versucht, dafs das letztere auch unabhängig von jedem Schema seine Richtigkeit habe. Gegen seinen Beweis ist nur einzuwenden, dafs hierfür erst bewiesen werden müfste, es sei eine gleichartige örtliche Lage der Atome im Molekül auch der positiv sichere Ausdruck für ihre gleichartige Kraftwirkung nach aufsen hin. Die Benzolformel Kekulé's ist das bekannte Sechseck. Ladenburg hat derselben, weil sie die Möglichkeit von mehr als drei isomeren Biderivaten zuläfst (1,2 nicht gleich 1,6), ein prismatisches Schema an die Seite gestellt *) und Körner **) gab darauf eine Benzolformel, welcher die gleiche Anschauung zu Grunde liegt und aufserdem den Einflufs, welchen eine substituirte Gruppe auf die übrigen im Benzol vorhandenen Atome ausübt, hervorhebt.

Experimentell ist nachgewiesen, dafs es drei wohlcharakterisirte Reihen von Benzolbiderivaten giebt, welche durch einfache Reactionen mit einander im Zusammenhange stehen. Man hat entweder die drei Phtalsäuren als Grundlage zur Ortsbestimmung der substituirten Gruppen benutzt, oder auch nach Körner neuerdings die drei Bioxybenzole. Der Anschauung von Kekulé entsprechend sind nur drei Arten von Biderivaten möglich und die Vollständigkeit, mit welcher dieselben dargestellt und in einander übergeführt worden sind, ohne dafs man eine vierte Art der Isomerie entdeckte, sagt gewifs aus, dafs der Benzolhypothese eine hohe Bedeutung beigelegt werden mufs.

Die sogenannte Parareihe ist es besonders, welche sehr sorgfältig studirt worden ist. Man hat derjenigen Reihe diesen Namen gegeben, in welcher man sich die Stellung der Seitenketten als 1,4 denkt. Hübner und Petermann ***)

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 355.
) Gazz. chim. ital. **4, 443.
***) Ann. Chem. Pharm. **149**, 135.

haben nun dargethan, dafs die der Oxybenzoësäure entsprechende Brombenzoësäure bei der Nitrirung zwei Bromnitrobenzoësäuren liefert, welche, wenn sie mit Natriumamalgam und Wasser behandelt werden, nicht allein die Nitrogruppe für die Amidogruppe vertauschen, sondern auch das Brom gegen Wasserstoff verlieren und dann in eine identische Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) sich verwandeln. Im Sinne der Benzolhypothese kann daher, wie Ladenburg *) später hervorhob, das Brom der erwähnten Bromnitrobenzoësäuren zum Carboxyl nur die Stellung 1,2 oder 1,3 einnehmen, die Gruppen NO_2 oder NH_2 aber gleichfalls und daher bleibt für die Parabrombenzoësäure nur die absolute Stellung 1,4 (COOH gegen Br) übrig, welche mithin als ein Hauptrepräsentant der in Rede stehenden Reihe zu gelten hat.

Bei den Tri- und Tetraderivaten gestaltet sich die Zahl der Isomeren anders, wenn die eintretenden Gruppen gleiche Constitution besitzen, anders, wenn sie unter sich verschieden sind. Im ersteren Falle entstehen drei Isomere, im letzteren können sie nach Umständen bedeutend wachsen, aber sich ebenfalls verringern.

Die Benzolhypothese mit den hier kurz zusammengefafsten Grundlagen ist seit ihrer Aufstellung für die Chemie von so grofser Bedeutung gewesen, dafs es vermessen erscheint, sie anzugreifen. Doch haben einige Beobachtungen, welche im Folgenden niedergelegt sind, mich zu der Ueberzeugung gebracht, dafs die bisherigen Ansichten über die Constitution der Benzolderivate wohl nicht absolut sicher sind. Möglicherweise lassen sich aber die widersprechenden Thatsachen auf die Annahme einer physikalischen Isomerie zurückführen.

Die folgende Abhandlung beschreibt im Wesentlichen Darstellung und Eigenschaften zweier Benzolderivate, der

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 141.

vierten Nitrobenzoësäure und der γ-Nitrotoluylsäure, welche mit ihren Isomeren verglichen werden. Das erstere, ein Biderivat, ist bereits von früheren Forschern erhalten, aber wenig charakterisirt werden. Das letztere, ein Triderivat, entsteht aus dem β-Nitrocymol *), welches Methyl und Propyl in Para-Stellung besitzt und wurde schon früher **) kurz von mir erwähnt. Ich beginne mit dem Referat über die Nitrobenzoësäuren.

A. Benzolbiderivate.

I. *Isomere Mononitrobenzoësäuren.*

Das Studium der Isomerieen bei den Derivaten der Benzoësäure hat eine Reihe wichtiger Abhandlungen zu Tage gefördert. Nachdem Mulder die später so benannte Metanitrobenzoësäure durch Kochen von Benzoësäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt hatte, wurde eine zweite isomere Säure, die Paranitrobenzoësäure, von Fischer ***) aus Toluol erhalten. Eine mit der letzteren identische Säure bekamen Willbrandt und Beilstein †) auch durch Kochen von rohem Nitrotoluol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Beilstein und Kuhlberg ††) erhielten dann noch eine dritte Isomere, die Orthonitrobenzoësäure, aus der Orthonitrozimmtsäure.

Es ist besonders die zuerst erwähnte Säure mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man fand zur raschen Bereitung gröfserer Mengen Substanz die Mulder'sche Me-

---

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 316.

**) Daselbst 317.

***) Daselbst **127**, 137.

†) Daselbst **128**, 257.

††) Daselbst **163**, 121.

thode wenig vortheilhaft und hat deshalb ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure für die Nitrirung angewendet. Darauf hielt es Gerland *) für zweckmäfsig, Benzoësäure mit Salpeter und Schwefelsäure zusammenzubringen und nachher bis zum Schmelzen zu erhitzen. Ein gleiches Verfahren wendete Ernst **) an, nur nahm er andere Mischungsverhältnisse. Stillschweigend scheint man dabei vorausgesetzt zu haben, dafs stets dieselbe Nitrobenzoësäure und diese nur allein bei allen Bereitungsmethoden gebildet würde, bis neuere Untersuchungen von Griefs ***) darthaten, dafs wenigstens die letztere Voraussetzung nicht zutreffend war.

Um den Schmelzpunkt der Metanitrobenzoësäure hat man sich anfänglich weniger bekümmert. Jetzt, wo man gelernt hat, dafs derselbe bei Substanzen, die ein ziemlich gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen, ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist, beachtet man ihn sorgfältiger. Mulder gab zuerst 127° an, Fischer †) darauf gleichfalls und Willbrandt und Beilstein ††) haben diese Zahl citirt; aber eine folgende Angabe von Naumann †††), welcher die Säure durch Verseifen ihres Aethylesters darstellte, verlegt ihn nach 141 bis 142°. Naumann kommt in seiner Abhandlung zu dem Schlusse, dafs die Säure von 127° Schmelzpunkt mit Benzoësäure noch verunreinigt gewesen sein müsse, da er fand, dafs beim Hinzumischen von Benzoësäure zu seiner Substanz der Schmelzpunkt derselben sich erniedrigte.

---

*) Jahresbericht für 1854, 414.

**) Daselbst 1860, 299.

***) Ann. Chem. Pharm. **166**, 129.

†) Daselbst **127**, 137.

††) Daselbst **128**, 257.

†††) Daselbst **133**, 206.

So einleuchtend, wie nach den Arbeiten von Naumann auch die Existenz einer bei 141° schmelzenden, sonst aber mit der bis dahin gekannten Metanitrobenzoësäure sich gleich verhaltenden Substanz sein mufs, so ist es doch mindestens auffallend, dafs eine Säure derselben Zusammensetzung vom Schmelzpunkte 128° von einem späteren Beobachter wiedergefunden wurde. Ich mache hiermit auf zwei Abhandlungen von E. J. Mills *) aufmerksam, welche, im December 1865 und September 1866 veröffentlicht, über vier isomere Nitrobenzoësäuren handeln. α-Nitrobenzoësäure nennt Mills die Substanz, welche aus Benzoësäure beim Kochen mit Salpetersäure entsteht. Sie besafs anfänglich den Schmelzpunkt bei 128°, aber derselbe erhöhte sich, wenn darüber hinaus erhitzt wurde, so dafs einmal eine Säure entstand, die bei 200° schmolz. Ihr Baryumsalz krystallisirte mit 4 Mol. Wasser. β-Nitrobenzoësäure ist der unter dem Namen Paranitrobenzoësäure bekannte Körper, aber γ-Nitrobenzoësäure die Naumann'sche Substanz, welche Mills indessen nicht rein erhalten zu haben scheint. Letzterer stellte sie dar durch Digestion von Salpeterschwefelsäure mit Benzoësäure bei 100° und die Mutterlauge nach Abscheidung der Nitrosäure mittelst Wasser gab ihm die in Wasser leichter als die vorigen Säuren lösliche δ-Nitrobenzoësäure. Letztere kann der Beschreibung nach wohl unzweifelhaft als die heutige Orthonitrobenzoësäure angesehen werden. Es ist zu beklagen, dafs Mills sich nur mit der Darstellung dieser Säuren und den Salzen derselben, nicht aber mit den weiteren Abkömmlingen beschäftigt hat, welche, wie aus dem Folgenden sich ergeben wird, bezüglich der α- und γ-Säure, die bis jetzt stillschweigend als identisch angenommen wurden, sehr charakteristisch unterschiedlich sind.

---

*) Journ. Chem. Soc. London.

Schon vor dem Lesen der Mills'schen Berichte habe ich eine Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt (die vorläufige Mittheilung *) giebt 125° an) aufgefunden, und damals, weil ich sie aus einem Nitrobenzoësäuregemisch von 142° abschied, vermuthet, es sei die Naumann'sche Säure eben dieses Gemisch. Die energischen, sogleich auf diese Vermuthung folgenden Reclamationen von Erlenmeyer, Griefs, Ladenburg, Hübner, H. Salkowski machten es mir aber unzweifelhaft, dafs eine einheitliche Substanz von der Formel der Nitrobenzoësäure und mit dem Schmelzpunkte 141° existirte. Diese habe ich nun auch im Verlaufe meiner fortgesetzten Untersuchungen erhalten und die daraus entstehende Amidosäure mit der Metamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 174°) identisch befunden. Seitdem habe ich die Nitrosäure von 127° Schmelzpunkt sorgfältiger studirt und dadurch ihre Isomerie mit den anderen drei bekannten Nitrobenzoësäuren bestätigt. Sie ist im Folgenden abgehandelt.

II. *Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127°.*

Diese Säure habe ich nach allen für die Darstellung der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 141°) angegebenen Methoden erhalten, durch Kochen von Benzoësäure mit concentrirter Salpetersäure (Mulder), Schmelzen von Benzoësäure mit Salpeter- und Schwefelsäure, sowie Eintragen von Benzoësäure in Salpeterschwefelsäure. Dieses von anderen Beobachtern **) abweichende Resultat liegt aber offenbar in einer individuell verschiedenen Behandlungsweise; denn trotz meiner vielen Versuche, eine allgemein sichere Methode für die Darstellung der Säure von 127° Schmelzpunkt ausfindig zu machen, ist es mir bis jetzt nicht damit geglückt. Ich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 252.

**) Griefs, daselbst 526, Ladenburg, daselbst 535.

habe nur constatiren können, dafs die angeführten Darstellungsarten fast immer zuverlässig sind, sobald man die Einwirkungstemperatur nicht unnöthig hoch steigert. Hauptsächlich beim Schmelzen mit Schwefelsäure scheint bei Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Gemisches statt der Säure von 127° diejenige von 141° (Metanitrobenzoësäure) zu entstehen.

Gewöhnlich entstand mir die fragliche Säure, wenn ich 1 Th. Benzoësäure mit 2 Th. Salpeter innig verrieb, darauf eintrug in 3 Th. englischer Schwefelsäure und endlich bis zum beginnenden Schmelzen des Gemenges erhitzte. Dies ist die von Ernst verbesserte Methode von Gerland *), der dadurch das Mulder'sche Verfahren modificirte. Ebenso erhielt ich die Nitrosäure, wenn ich in ein Gemenge von 2 Th. rauchender, aber nicht rother Salpetersäure und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure 1 Th. gepulverter Benzoësäure eintrug, so zwar, dafs die Temperatur von 60° dabei nicht überschritten wurde. Was die Mulder'sche Methode anlangt, so liefert dieselbe geringe Ausbeuten, aber durchweg die günstigten Resultate.

Das nach der Nitrirung gewonnene Rohproduct wurde behufs Entfernung der demselben anhaftenden unangegriffenen Benzoësäure mit Wasserdampf längere Zeit destillirt. Ich habe dabei gefunden, dafs nur die nach der Mulder'schen Methode bereitete Säure ziemliche Mengen Benzoësäure einschlofs, dafs dagegen in den anderen Fällen nur wenig von der letzteren im Destillate sich vorfand.

Zufolge Griefs **) haftet der nach der Methode von Ernst erhaltenen Nitrobenzoësäure etwas Orthonitrobenzoësäure sowie Paranitrobenzoësäure ***) an, welche mittelst ihrer

*) Jahresbericht für 1854, 414.

) Ann. Chem. Pharm. **166, 129.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 528.

Baryumsalze von einander getrennt werden. Das am schwierigsten lösliche Salz gehört der Metasäure, das leichter lösliche (zweite Krystallisation) der Parasäure, das am leichtesten lösliche endlich der Orthosäure an. Ich habe daher stets das von der Benzoësäure befreite Rohproduct durch Barythydrat in das Baryumsalz übergeführt und erhielt dabei ebenfalls nach Griefs sowohl Ortho- als Paranitrobenzoësäure. Meistens enthielt aber die erste Krystallisation das Baryumsalz der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure; doch scheint es, als ob dieselbe durch längeres Erhitzen mit dem Barytwasser in die Metanitrobenzoësäure verwandelt werde. Zweckmäfsig verfährt man so, dafs man die heifse wässerige Säurelösung möglichst rasch und genau sättigt, vom Feuer entfernt und unter Abkühlen krystallisiren läfst. Das in Blättchen anschiefsende Salz wird behutsam mit warmem Wasser ausgezogen und durch heifse verdünnte Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Nitrobenzoësäure ist nach zweimaligem Umkrystallisiren rein.

I. 0,2634 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,488 CO_2 und 0,0904 H_2O = 50,53 pC. C und 3,9 pC. H.

II. 0,3592 Grm. derselben Substanz gaben 0,6652 CO_2 und 0,1132 H_2O = 50,50 pC. C und 3,5 pC. H.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}$
C	50,3
H	2,99.

Sie bildet kleine, feine, schwach gelbliche, sternförmig vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°, aber sie schmilzt auch merkwürdiger Weise unter kochendem Wasser, ehe sie darin sich löst. Ihr Geschmack ist bitter. Das Baryumsalz der Säure krystallisirt in sehr schwer durch Wasser und Alkohol zu lösenden Blättchen. Behandelt man ihre alkoholische Lösung

mit Salzsäure, so erhält man einen Nitrobenzoëäther, aus welchem durch Verseifen die Metanitrobenzoësäure gewonnen wird *) und dessen Schmelzpunkt (41 bis 42°) übereinstimmt mit der Angabe von V. Meyer und O. Stüber **) für denjenigen des Metanitrobenzoësäureäthers.

III. *Monoamidobenzoësäure aus der Nitrobenzoësäure 127°.*

Zinn und Salzsäure wirken sehr heftig auf die so eben beschriebene Nitrobenzoësäure ein, wie mir scheint heftiger als auf die Metanitrobenzoësäure. Beim Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade entsteht nach wenigen Augenblicken die Reaction, welche man durch Abkühlen des Gefäfses zweckmäfsig zu lindern hat. Das von dem unangegriffenen Zinn heifs abfiltrirte Reactionsproduct erstarrt bald zu einem Aggregat feiner gelblicher Nadeln. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser und heifser Salzsäure, schmelzen nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 141° und erstarren wieder bei 130°. Eine Zinnbestimmung ergab die Zusammensetzung :

$$\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{COOH},\ HCl\right)_2,\ SnCl_2.$$

0,2548 Grm. Substanz gaben 0,0702 SnO_2 = 21,59 pC. Sn.
Die Berechnung ergiebt 21,72 Sn.

Aus diesem Salze wird nun die Amidosäure leicht erhalten, indem man das Zinn durch kohlensaures Natrium ausfällt und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Natriumsalzes mittelst Aether auszieht. Der Aether wird sodann abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurden durch langsames Verdunstenlassen an der Luft röthliche, blumenkohlähnlich krystallisirende Massen erhalten, welche abgepreſst und über Kalk getrocknet werden, um sie

*) Naumann, Ann. Chem. Pharm. **133**, 206.

) Ann. Chem. Pharm. **165, 186.

von den Spuren ihnen anhaftender Essigsäure zu befreien. Es ist nicht zweckmäfsig, die Krystalle häufig aus Wasser umzukrystallisiren, weil sie beim Kochen mit demselben unter Bräunung zersetzt werden. Ich habe einmal bei der Analyse einer fünfmal aus Wasser umkrystallisirten Säure eine sehr bedeutende Differenz gegen die Theorie für ihren Kohlenstoffgehalt gefunden. Der aus Alkohol einmal umkrystallisirte Körper gab folgende analytische Data :

I. 0,1623 Grm. Substanz gaben 0,3678 CO_2 uud 0,0820 H_2O = 61,8 pC. C und 5,61 pC. H.

II. 0,3948 Grm. Substanz gaben 0,880 CO_2 und 0,1752 H_2O = 60,8 pC. C und 4,9 pC. H.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$
C	61,31
H	5,11.

Die Säure schmilzt, vorsichtig erhitzt, zwischen 154 und 156°, wobei sie sich zu gleicher Zeit zu zersetzen scheint, und erstarrt gegen 120°. Sie ist sehr leicht und zwar leichter, wie die übrigen ihr isomeren Säuren, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim längeren Kochen mit Wasser scheint sie sich wie bei dem Erhitzen über den Schmelzpunkt zu zersetzen. — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure entsteht die hier beschriebene Amidobenzoësäure ebenfalls und zwar reiner, als auf obige Weise. Sie bildet sodann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gelbliche, schlecht ausgeprägte Krystalle, welche sich mittelst salzsaurer Zinnchlorürlösung in das oben beschriebene Zinndoppelsalz verwandeln und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten :

0,173 Grm. Substanz gaben 0,3908 CO_2 und 0,087 H_2O = 61,60 pC. C und 5,58 pC. H.

IV. *Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 141 bis 142°. (Metanitrobenzoësäure.)*

Meiner in der vorläufigen Mittheilung *) geäufserten Vermuthung zufolge sollte das zwischen 138 und 142° schmelzende Säuregemisch, welches ich durch Behandlung von einem Gemenge aus 1 Th. Benzoësäure und 2 Th. Salpeter mit *2 Th.* Schwefelsäure erhielt, mit der von Naumann zuerst erhaltenen Metanitrobenzoësäure identisch sein, aber ich habe mich selbst von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung überzeugt. Ich habe die Naumann'sche Säure kürzlich erhalten und in ihren Eigenschaften sowie ihrem Schmelzpunkte übereinstimmend mit den bisherigen Angaben befunden bis auf ihren Geschmack, welcher mir mehr herbe und schrumpfend als bitter vorgekommen ist. Sie scheint sich unter gewissen Umständen aus der Nitrosäure von 127° Schmelzpunkt zu bilden, da ich sie aus einem Nitrobenzoësäuregemisch gewann, welches mir nebst einer später zu besprechenden eigenthümlichen stickstoffhaltigen Säure von 178° Schmelzpunkt sonst die erstere geliefert hatte.

Bei der Ueberführung in die Amidosäure erhielt ich die als Metamidobenzoësäure hauptsächlich von Hübner und Biedermann **) charakterisirte Substanz mit dem Schmelzpunkte 174°. Uebereinstimmend mit den Angaben dieser Forscher fand ich sie schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Ich will noch erwähnen, dafs ich zur Vergleichung mit der Amidobenzoësäure von 154° Schmelzpunkt auch das Zinndoppelsalz derselben dargestellt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 252.

) Ann. Chem. Pharm. **147, 268.

welchem es sehr leicht löslich ist, auf seinen Schmelzpunkt untersucht habe. Es schmolz bei höherer Temperatur als 250° unter Zersetzung zu einer bräunlichen Masse.

Wenn aus dem Vorhergehenden die Isomerie der Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt mit derjenigen von 141° Schmelzpunkt hervorgeht, so ist damit die Existenz einer vierten, mit der Benzolhypothese im Widerspruch stehenden Mononitrobenzoësäure erwiesen. Gelegentlich meiner hier beschriebenen Versuche habe ich nun auch die Vergleichung der Azobenzoësäuren vorgenommen, bei welcher ich die Isomerie der drei bekannten (Ortho-, Meta- und Para-), welche mir nicht genügend festgestellt schien, mittelst der Eigenschaften ihrer Aether bestätigte, dagegen fand, dafs die Nitrobenzoësäure von 127° denselben Azobenzoësäureäther, wie die Metanitrobenzoësäure (141°) liefert. Dieses Resultat kann nicht befremden, da schon die Nitroäther beider Körper, aus welchen ihre Azoäther gebildet werden, identisch sind und offenbar deshalb, weil bei der Aetherificirung die Umwandlung der einen Säure in die andere von Statten geht. Ich lasse nun die Vergleichung der Azobenzoësäuren folgen.

V. *Vergleichende Untersuchung über die Azobenzoësäuren.*

In seiner ausführlichen Abhandlung „über eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen“ hat Strecker *) zuerst die Azobenzoësäure darzustellen gelehrt, mittelst Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die Nitrobenzoësäure. Die letztere ist von Strecker nach der Gerland'schen Methode dargestellt, nämlich aus Benzoësäure mit Salpeter- und Schwefelsäure. Derselbe hat die Azobenzoësäure als ein hellgelbes unkrystallinisches, in Wasser, Alkohol

---

*) Ann. Chem. Pharm. **129**, 129.

und Aether unlösliches Pulver bezeichnet und zur Charakterisirung verschiedene Salze von ihr bereitet. Unter Anderem war der Aethyläther charackteristisch durch seine goldgelben glänzenden Nadeln, seinen Schmelzpunkt, der nahe dem Siedepunkte des Wassers lag und seine Leichtlöslichkeit in Alkohol sowie Aether. Reichenbach und Beilstein*) beschrieben darauf die Azosäure der Nitrodracylsäure (Parazobenzoësäure), welche sie fast zu gleicher Zeit mit Bilfinger erhalten hatten. Letzerem zufolge war Azodracylsäure wasserfrei, während nach Strecker Azobenzoësäure ein halbes Molekül Wasser einschlofs. Reichenbach und Beilstein fanden aber gleichfalls die Azodracylsäure mit einem halben Molekül Wasser behaftet, doch erklärten sie die Isomerie der letzteren mit der Azobenzoësäure durch die Existenz ihres Ammoniaksalzes, welches von Strecker aus seiner Säure nicht erhalten werden konnte.

Dieser so ungenügenden Charakterisirung wegen wurde ich versucht, an die Identität der Azodracylsäure mit der Azobenzoësäure Strecker's zu glauben. Dieselbe ist nicht bestätigt worden, eben so wenig wie die folgende Vermuthung, dafs die Orthoazobenzoësäure mit einer der anderen Azobenzoësäuren identisch sei. Es bilden im Gegentheil alle drei Säuren von einander verschiedene Aether, und da diese wohlcharakterisirte Verbindungen sind, so glaube ich auf Grund derselben die bis jetzt nicht scharf genug bewiesene Isomerie der Ortho-, Meta- und Parazobenzoësäure aussprechen zu können.

Vor einiger Zeit hat Claus **) Untersuchungen über Azobenzoësäuren veröffentlicht. Da aber bis zu der Zeit, wo ich die meinigen in Angriff nahm, keine weiteren Berichte

---

*) Ann. Chem. Pharm. **132**, 144.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 724.

von demselben erschienen waren, so glaubte ich zur Unterlassung meines Vorhabens keinen Grund zu haben.

Ortho-, Meta- und Parazobenzoësäure unterscheiden sich im freien Zustande fast gar nicht von einander. Sie sind sämmtlich gelblichbraune bis rothbraune, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen. Obgleich die Orthosäure bis jetzt nicht bekannt war, so habe ich sie, wenn auch dargestellt, doch nicht in ihren Metallsalzen untersucht, sowie selbst nicht analysirt. Sie ist sehr schwierig rein darzustellen. Der Aethyläther derselben ist aber eine sehr leicht rein herzustellende Substanz mit ausgezeichneten Eigenschaften und ich habe daher die Formel für die Azosäure aus dieser hergeleitet.

Aether der Orthoazobenzoësäure.

Derselbe entsteht nach der Strecker'schen Methode aus dem Aether der Orthonitrobenzoësäure, welcher zuerst von Beilstein und Kuhlberg *) erhalten und beschrieben wurde. Seine Eigenschaften (Schmelzp. 30°) fand ich mit den dortigen Angaben übereinstimmend, doch habe ich gefunden, dafs seine Krystallisationsfähigkeit sehr gering ist. Aus dem Oele, welches ich Anfangs erhielt, sonderten sich beim Abkühlen nur wenig Krystalle ab und doch zeigte der Azoäther des hinterbliebenen Oels von demjenigen der Krystalle keine Verschiedenheit. Derselbe bildet hochrothe Nadeln von der Farbe des zweifach-chromsauren Kaliums, die sich ziemlich schwierig in heifsem Alkohol, leichter in Aether, nicht in Wasser lösten und bei 138 bis 139° schmolzen. Die Analyse ergab :

0,1491 Grm. Substanz lieferten 0,3610 CO_2 und 0,0835 H_2O = 66,03 pC. C und 6,22 pC. H.

*) Ann. Chem. Pharm. **163**, 137.

Berechnet für

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N = = = = N \diagdown \\ \diagdown COOC_2H_5 \quad C_2H_5OOC \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

C	66,25
H	5,52.

Die Strecker'sche Methode ist der Art, dafs man Natriumamalgam auf den in Alkohol gelösten Nitrobenzoëäther einwirken läfst und dafür Sorge trägt, dafs mit Essigsäure das Natriumhydroxyd sogleich bei seiner Entstehung gebunden wird. Nach vollendeter Reaction fällt man mit Wasser aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Aether der Parazobenzoësäure.

Dieser Aether ist bereits von Beilstein und Reichenbach *) erhalten worden, aber nicht näher charakterisirt, als mit den Worten : „Wir erhielten glänzende braunrothe Krystallnadeln, welche offenbar aus Azodracylsäureäther bestanden." Ich habe mich deshalb veranlafst gefunden, den fraglichen Körper selbst zu bereiten und zwar auf dieselbe Weise nach Strecker aus Paranitrobenzoësäureäther, wie den Orthoazobenzoësäureäther. Den Aether der Paranitrobenzoësäure fand ich mit den Eigenschaften begabt, wie sie in den Annalen und Handbüchern angegeben sind (Schmelzp. 57°). Nach der Reaction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und Ausfällen mit Wasser erhielt ich weifsliche faserige Massen, die in heifsem Alkohol sowie in Aether leicht, in kaltem Alkohol schwierig, in Wasser nicht löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigten sie röthlichgelbe dicke Prismen und den Schmelzpunkt bei 88°. Ueber Schwefelsäure getrocknet lieferten :

0,216 Grm. Substanz 0,5195 CO_2 und 0,1214 H_2O = 65,6 pC. C und 6,17 pC. H.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **132**, 148.

	Berechnet
C	66,25
H	5,52.

Aether der Metazobenzoësäure.

Derselbe ist der von Strecker zuerst dargestellte Körper. Er entsteht nach meinen Beobachtungen sowohl aus der Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt, als auch aus derjenigen von 141° Schmelzpunkt und ist nach Strecker*) eine in rothgelben Nadeln krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche wenige Grade unter dem Siedepunkte des Wassers schmilzt. Ich fand ihren Schmelzpunkt bei 97° und da ich auch die anderen Eigenschaften derselben übereinstimmend mit den Strecker'schen Angaben fand, so habe ich auf eine Analyse verzichtet.

Obwohl für obige vergleichende Untersuchungen nichts weiter, als die Aether der betreffenden Körper hinzugezogen sind, so schliefse ich dennoch den Ergebnissen zufolge mit Sicherheit auf die Isomerie der drei Azobenzoësäuren; zumal hinzukommt, dafs die freien Säuren und ihre Metallsalze fast gar keine charakteristischen Eigenschaften zeigen. — Was nun die Existenz der Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt anlangt, so dürfte es nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft nicht wohl möglich sein, dafür eine Erklärung zu geben. Die oben angeführte eigenthümliche Thatsache, dafs der Aether derselben den Schmelzpunkt mit dem Metanitrobenzoëäther gemein hat, sowie die Beobachtung von Naumann **), wonach aus diesem Aether die heutige Metanitrobenzoësäure (141° Schmelzp.) abgeschieden werden kann

---

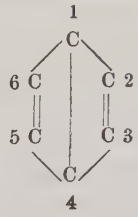
*) Ann. Chem. Pharm. **129**, 129.

) Daselbst **133, 206.

(welche ich kürzlich bestätigte), möchten es wahrscheinlich erscheinen lassen, dafs Spuren von Benzoësäure gemischt mit Metanitrobenzoësäure die Säure von 127° Schmelzpunkt erzeuge. Anfänglich habe ich selbst diese Vermuthung gehegt und ich würde keineswegs die beiden Säuren als isomer betrachten, wenn nicht deren Verhalten gegen Zinn und Salzsäure, sowie Schwefelammonium mich dazu berechtigte. Denn die so entstehenden Amidoverbindungen sind meinen Mittheilungen zufolge sowohl bezüglich ihrer Zersetzbarkeit, ihres Verhaltens gegen Lösungsmittel, ihres Schmelzpunktes, als auch der von einander abweichenden Eigenschaften ihres Zinndoppelsalzes durchaus verschieden. Da nun auch die Amidoverbindung von 154° die procentische Zusammensetzung der Amidobenzoësäure besitzt, so bliebe nur noch, will man an der Benzolhypothese festhalten, die Annahme übrig, dafs die Stellung 1, 2 der Gruppen am Benzolkern von derjenigen 1, 6 verschieden sei. Von anderen Hypothesen über die Constitution des Benzols nenne ich diejenige Kolbe's, welcher dem Benzol folgende Formel giebt :

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3.$$

Dieselbe läfst aber auch nicht mehr als drei Biderivate zu. Indessen giebt es noch eine auch von Kekulé *) im Jahre 1872 in Discussion gezogene Benzolformel Städeler's :



*) Ann. Chem. Pharm. **162**, 86.

welche die Möglichkeit von vier isomeren Biderivaten zuläfst und hier vielleicht in Frage kommen könnte. Bei dieser Formel ist offenbar die Stellung 1,4 nicht gleich 2,5 und man hat somit die Stellungen 1,2, 1,3, 1,4, 2,5.

VI. *Nitrosäure vom Schmelzpunkte 178°.*

In einer vorläufigen Mittheilung *) der hier ausführlicher beschriebenen Untersuchungen habe ich eine stickstoffhaltige Säure angezeigt, welche den Schmelzpunkt bei 178° besafs und analytische Zahlen für eine Mononitrobenzoësäure gab. Ich habe sie dem zufolge damals als eine solche hingestellt. Nachträglich fand ich indessen, dafs dieselbe bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure keine Amidobenzoësäure lieferte, sondern einen Körper, welcher es wahrscheinlich macht, dafs sie der Diphenylreihe zugehörig ist. Ihre Formel würde demzufolge zu schreiben sein : $\left(C_6H_3\begin{smallmatrix}NO_2\\COOH\end{smallmatrix}\right)-\left(C_6H_3\begin{smallmatrix}NO_2\\COOH\end{smallmatrix}\right)$, aber die hier mitgetheilten Untersuchungen genügen nicht, um dies mit Sicherheit festzustellen.

Die Säure wurde zufällig von mir aufgefunden, als ich mich bemühte, die Metanitrobenzoësäure (141°) darzustellen. Seitdem habe ich sie mehrfach erhalten und wenn ich auch nicht wage, meine Bereitungsmethode als allgemein zu bezeichnen, weil es hierbei auf das Einhalten einer richtigen Einwirkungstemperatur anzukommen scheint, die ich noch nicht sorgfältig genug studirt habe, so will ich die Methode doch beschreiben.

Wenn man speciell nach Gerland **) auf 1 Th. Benzoësäure 2 Th. Salpeter- und 2 Th. Schwefelsäure einwirken läfst, so erhält man ein Gemenge wesentlich von dem in Rede stehenden Körper und einer Nitrobenzoësäure, welche

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 254.
**) Jahresbericht für 1854, 414.

unten erwähnt werden wird. Weil es mir nöthig erscheint, so bemerke ich noch, dafs ich den Salpeter mit der Benzoësäure zu einem feinen Pulver verrieb und dann allmälig dieses Gemisch in die Schwefelsäure eintrug; nicht aber etwa so verfuhr, dafs ich Benzoësäure zum Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter hinzugab. Eben bei der Darstelluug dieser Nitrobenzoësäuren scheint eine kleine Modification des Darstellungsverfahrens andere Producte zu liefern. Auch habe ich beobachtet, dafs ein rasches Eintragen in die Schwefelsäure von Vortheil ist, wohl deshalb allein, weil dadurch die Temperatur der Reactionsmasse eine für die Entstehung der fraglichen Säure günstige wird. Manchmal aber, wenn diese Bedingungen nicht vorhanden sind, entsteht zugleich mit den anderen Säuren eine mehr oder weniger gröfsere Menge Orthonitrobenzoësäure und dann ist es sehr schwierig, die neue Substanz von der letzteren, welche fast ein gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel mit ihr zeigt, zu trennen.

Das Rohproduct wird zuerst nach dem Ausfällen mit Wasser der Destillation in Wasserdampf unterworfen, um die gröfste Menge demselben anhaftende unangegriffene Benzoësäure zu entfernen. Darauf wird kochend mit Barytwasser gesättigt und erkaltet. Das sogleich in Blättchen auskrystallisirende Salz enthält nach meinen Beobachtungen zumeist die Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzpunkt, zuweilen aber auch die Metanitrobenzoësäure (141°). Die verbleibende Mutterlauge kann nun sehr weit eingeengt werden, ohne dafs die andere Baryumverbindung auskrystallisirt und es läfst sich hierdurch der Rest des schwer löslichen Salzes entfernen. Da aber Griefs *) gezeigt hat, dafs bei der Nitrirung der Benzoësäure durch Salpeter- und Schwefelsäure eine kleine Menge Paranitrobenzoësäure entsteht, so habe ich mich der

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 528.

von Ihm gegebenen Vorschrift *) bedient, um dieselbe abzuscheiden. Das am leichtesten lösliche Baryumsalz enthält nun die neue Säure neben etwas Benzoësäure. Um noch diese zu entfernen fällt man das Säuregemisch heifs mit Salzsäure, krystallisirt um und löst in Kalkmilch. Es scheidet sich nach dem Filtriren und Verdampfen zuerst das Calciumsalz der neuen Substanz ab und die Mutterlauge enthält Benzoësäure. Noch will ich erwähnen, dafs im Falle bei der Nitrirung noch Orthonitrobenzoësäure entstanden wäre, man die aus dem Calciumsalz abgeschiedene Nitrosäure so lange mit Wasser zu waschen hätte, als die ablaufende Flüssigkeit noch süfs schmeckt (Geschmack der Orthonitrobenzoësäure). Allein es ist kaum möglich, die letztere von der neuen Säure sicher und vollständig zu trennen.

Dieselbe zeigt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser und wie beschrieben dargestellt schwach gelbliche mikroscopische Nadeln, welche schwierig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 178° und erstarren wieder bei 175°. Ihr Geschmack ist schwach bitter. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben :

I. 0,211 Grm. Substanz 0,387 CO_2 und 0,0657 H_2O = 50,003 pC. C und 3,46 pC. H.

II. 0,1026 Grm. Substanz 10,75 CC. N (t = 19°, b = 769 MM.) = 7,76 pC. N.

	Berechnet für $\left(C_6H_3\langle^{NO_2}_{COOH}\text{-}C_6H_3\langle^{NO_2}_{COOH}\right)$
C	50,60
H	2,41
N	8,43.

Das Calciumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen Nadeln. Das Barymsalz ist in Wasser leicht löslich.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 528.

VII. *Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die Nitrosäure, 178° Schmelzpunkt.*

In der Erwartung, eine Amidobenzoësäure zu bekommen, liefs ich im Wasserbade Zinn und concentrirte Salzsäure auf den im vorigen Artikel beschriebenen Körper einwirken. Die Reaction geht langsam, aber doch glatt vor sich und die reine Substanz löst sich endlich zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe scheidet nach dem Filtriren beim Erkalten prachtvoll seideglänzende weifse, zu breiten Sternen vereinigte Nadeln ab, welche offenbar (die Zinnbestimmung ging verloren) das Zinndoppelsalz der amidirten Substanz waren. Dieselben sind schwierig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich und zeigen den Schmelzpunkt bei 123°. Wird das Zinn aus dieser Verbindung durch kohlensaures Natrium ausgefällt, so resultirt eine farblose Lösung, die bei einiger Concentration mit Essigsäure angesäuert und hingestellt allmälig grofse, bei auffallendem Lichte schwach gelbliche, seideglänzende, sternförmig zu Büscheln vereinigte Blätter fallen läfst. In heifsem Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Sie schmelzen bei 125°. Ihre Analyse ergab :

I. 0,1439 Grm. Substanz gaben 0,3801 CO_2 und 0,0838 H_2O = 72,03 pC. C und 6,4 pC. H.

II. 0,1524 Grm. Substanz gaben 0,4024 CO_2 und 0,0855 H_2O = 72,01 pC. C und 6,23 pC. H.

III. 0,097 Grm. Substanz gaben 18,25 CC. N (b = 769 MM., t = 25°) = 13,52 pC. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O$
C	72,00
H	6,00
N	14,00.

Danach besitzt der fragliche Körper mit einiger Sicherheit die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O$. Dafs er dann nicht wohl die Carboxylgruppe enthalten kann, leuchtet ein. Es

ist möglich, dafs seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_3{=}(NH_2)_2 \\ | \\ C_6H_4\text{-}OH \end{matrix}$$

ausgedrückt werden kann und infolge dessen ein Diamidophenol repräsentirt, der Diphenylreihe zugehörig, entstanden durch Amidirung der Nitrogruppen und Abspaltung von C_2O_3 aus dem Molekül der Nitrosäure. Um diese Vermuthung experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bedarf es natürlich noch weiterer eingehenderer Versuche, die ich mir vorbehalte.

B. Benzoltriderivate.

Im Vorhergehenden habe ich der Beschreibung über die Darstellung der vierten Nitrobenzoësäure (127° Schmelzp.) diejenige der Nitrosäure von 178° Schmelzpunkt angereiht. Ich werde mich jetzt dem am Anfange dieser Abhandlung erwähnten Triderivat des Benzols, der γ-Nitrotoluylsäure zuwenden, deren Existenz wie diejenige der vierten Nitrobenzoësäure nicht mit der Benzolhypothese verträglich ist. Hieran schliefst sich die vergleichende Untersuchung der isomeren Nitrotoluylsäuren, wie sie im Folgenden abgehandelt werden wird.

VIII. *Isomere Mononitrotoluylsäuren.*

Das Cymol, welches früher *) Gegenstand meiner ausführlichen Untersuchung war, ist als ein Körper bekannt, der ein Propylmethylderivat mit Parastellung der Gruppen repräsentirt. Durch Oxydation mittelst Chromsäure wird aus dem-

---

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 303.

selben Para-(tere-)phtalsäure und mittelst Salpetersäure Paratoluylsäure gebildet. In Folge dessen sind nach der Benzolhypothese Mononitroderivate des Cymols nur in zwei Modificationen möglich *). Diese theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt, von Landolph **) zuerst erhalten und von mir aus verschiedenen Cymolen dargestellt und untersucht. Das eine (α-Nitrocymol) ist ein flüssiges, ohne Zersetzung nur im luftverdünnten Raume siedendes Oel, das andere ein fester, schön krystallisirender Körper vom Schmelzpunkte 125° (β-Nitrocymol). Beide Körper sind der Oxydation fähig und liefern Nitrotoluylsäuren, durch Ueberführung ihrer Propylgruppe in Carboxyl. Diese Nitrotoluylsäuren müssen nun auch im Sinne der hier zu Grunde gelegten Anschauung Methyl und Carboxyl in Parastellung (1,4) besitzen und können, wie die ihnen entsprechenden Nitrocymole, nur in zwei isomeren Modificationen auftreten. Eine derselben, die längst bekannte α-Nitrotoluylsäune, wird dargestellt durch Oxydation der Cymole mittelst kochender rother Salpetersäure und eine zweite, die β-Nitrotoluylsäure, ist von Landolph ***) aus dem α-Nitrocymol durch Behandlung mit Chromsäure erhalten worden. Behufs des Nachweises, dafs das synthetische Cymol Normalpropyl enthalte, ist es später auch von mir †) aus demselben erhalten worden.

Im Folgenden werde ich darthun, dafs die durch Oxydation des β-Nitrocymols entstehende Mononitrotoluylsäure ††) *nicht* identisch ist mit der α- oder β-Nitrotoluylsäure, welches der Benzolhypothese entsprechen würde, sondern dafs dieselbe

---

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 313.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 937.

***) Daselbst, 937.

†) Ann. Chem. Pharm. **172**, 320.

††) Daselbst, 317.

eine von diesen verschiedene dritte, γ-Nitrotoluylsäure, repräsentirt, eine Thatsache, welche mit der in Rede stehenden Hypothese nicht zu vereinbaren ist.

α-Nitroltoluylsäure. Dieselbe ist so bekannt, dafs eine Beschreibung ihrer Darstellung überflüssig erscheint. Ich verweise diesbezüglich auf meine letzteren vergleichenden Untersuchungen *) und führe nur der Uebersichtlichkeit wegen in Kürze an, dafs die Säure gelbliche, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln zeigt, welche bei 189° schmelzen. — Die *β-Nitrotoluylsäure* Landolph's **) ist von der vorigen sehr verschieden und da die Darstellung derselben ebenfalls bekannt ist, so bringe ich nur in Erinnerung, dafs sie eine in kleinen weifsen Nadeln krystallisirende, in fünfhundert Theilen heifsen Wassers in Alkohol schwierig, in Aether nicht lösliche Substanz ist. Der letzteren nun sehr ähnlich, aber doch merklich von ihr zu unterscheiden ist die γ-Nitrotoluylsäure, welche ich aus dem β-Nitrocymol und zwar in letzter Zeit wiederholt dargestellt habe und deren zweckmäfsige Bereitung ich deshalb hier beschreibe.

Das β-Nitrocymol wird nach mehrfachem Umkrystallisiren, also frei von anhaftendem α-Nitrocymol, am aufsteigenden Kühler mit einem Gemisch von 1 Th. krystallisirter Chromsäure und 3 Th. Essigsäure (90 pC.) längere Zeit hindurch gekocht. Es vergehen häufig acht Tage, ehe 5 bis 10 Grm. Substanz oxydirt sind. Das Verhältnifs von 1 Th. Chromsäure zu 3 Th. Essigsäure habe ich nach mehreren Versuchen als das zweckmäfsigste befunden. Es gelingt nur sehr schlecht mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch zu oxydiren und der Vortheil, den die Essigsäure bietet, ergiebt sich aus der

---

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 309.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 937.

Löslichkeit des β-Nitrocymols in derselben. Am Kühler habe ich immer den Geruch von Blausäure wahrgenommen und scheint daher ein Theil des β-Nitrocymolmoleküls bei der Oxydation gänzlich zerstört zu werden. Nach Beendigung des Processes wird von der grünen Chromlösung abfiltrirt, mittelst Ammoniak aus dem Rückstande die Säure von den Spuren unzersetzten Nitrocymols entfernt und diese durch Ausfällen mit Salzsäure, Wiederauflösen in Ammoniak und abermaliges Ausfällen unter Wiederholung dieser Operation gereinigt. Durch heifses Wasser entfernt man noch die Salzsäure völlig, krystallisirt aus heifsem Alkohol einmal um, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet nun die neue Substanz kleine, sternförmig vereinigte Nadeln, die *so gut wie unlöslich* in Wasser sowie Aether sind, in kochendem Alkohol sich schwierig lösen und wie die β-Nitrotoluylsäure sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Die analytischen Zahlen der Verbrennung sind bereits an einem anderen Orte *) angeführt; hier folgt noch eine Stickstoffbestimmung :

0,218 Grm. Substanz gaben 19,5 CC. N (b = 747 MM., t = 15,5°) = 7,05 pC. N.

Die Formel $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\\COOH\end{cases}$ verlangt 7,73 pC. N.

Die grofse Aehnlichkeit zwischen der β- und γ-Nitrotoluylsäure hat mich zuerst zur Vergleichung der Niederschläge gebracht, welche dieselben mit den Auflösungen schwerer Metalle geben. Allein darin zeigten sie sich gleichfalls sehr ähnlich. So sind die Niederschläge mit Blei- und Quecksilbersalzen weifs und unlöslich in Alkohol, der Silberniederschlag verhält sich ähnlich. Bei Platinlösung zeigte sich ein kleiner Unterschied. Während die Lösung der β-Säure damit klar bleibt, entsteht in derjenigen der γ-Säure nach einiger Zeit

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 318.

ein krystallinischer gelber Niederschlag. Ich habe leider nicht versuchen können, Salze der beiden Körper in reinem Zustande darzustellen, um genauer zu vergleichen, der geringen Menge mir zu Gebote stehender Substanz wegen; allein ich fand auf andere Weise charakteristische Unterschiede zwischen beiden Körpern auf, wie im Folgenden ausgeführt werden wird.

IX. *Azosäuren aus β- und γ-Nitrotoluylsäure.*

Sowohl die β- als auch die γ-Nitrotoluylsäure kann man tagelang mit Zinn oder Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade behandeln oder kochen, ohne dafs dieselben merklich angegriffen werden. Ich habe daher auf die mögliche Darstellung der Amidosäuren verzichtet und mich der Reaction mit Natriumamalgam und Wasser zugewendet. Es gelingt sehr leicht, die Substanzen dadurch in Azosäuren überzuführen. Man läfst in alkalischer Lösung und gewöhnlich ungefähr einen Tag lang einwirken, weil der Wasserstoff nicht eben sehr lebhaft absorbirt wird. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dafs durch Hinzufügung von Essigsäure im Ueberschufs zu der alkalischen Lösung keine Fällung mehr entsteht. Dabei habe ich, was die γ-Säure betrifft, stets eine vorübergehende rothe Färbung wahrgenommen, die hauptsächlich dann sehr deutlich hervortrat, wenn die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs noch nicht völlig vollendet war. Sie schien mir ein Zwischenproduct anzudeuten, welches in reinem Zustande darzustellen ich mich aber vergeblich bemüht habe.

Man kann die entstandenen Azosäuren entweder durch Salzsäure ausfällen, oder auch in essigsaurer Lösung mit Aether ausziehen, in welchem sie leicht löslich sind.

β-Azotoluylsäure. Dieselbe wird am vortheilhaftesten, nachdem man sie aus dem Rohproduct durch Salzsäure abge-

schieden hat, mittelst kochendem Wasser umkrystallisirt. Sie zeigt gelbliche mikroscopische Nadeln, welche bei 182 bis 184° schmelzen, leicht in Alkohol, Aether, sowie Essigsäure und in kochendem Wasser ziemlich löslich sind, fast unlöslich aber in kaltem Wasser. Die Verbrennung derselben gab folgende Zahlen :

Aus 0,1527 Grm. Substanz wurden 0,0740 H_2O und 0,3630 CO_2 erhalten = 64,83 pC. C und 5,30 pC. H.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$
C	64,4
H	4,7.

γ-Azotoluylsäure. Aus dem Rohproduct durch Salzsäure abgeschieden, wird sie mittelst kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigt büschelförmig vereinigte, gelbbräunliche Nadeln, ist in heifsem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich und ziemlich reichlich sowohl in kochendem Alkohol, als auch in Essigsäure, am leichtesten löslich aber in Aether. Sie sublimirt bei etwa 240° ohne vorher zu schmelzen und schwärzt sich zu gleicher Zeit dabei, welches Verhalten beiläufig die γ-Nitrotoluylsäure nicht zeigt. Die Analyse, welche leider nur mit reichlich kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden konnte, ergab :

0,0621 Grm. Substanz lieferten 0,145 CO_2 und 0,0302 H_2O = 63,8 pC. C und 5,4 pC. H.

Aus der vergleichenden Untersuchung erhellt somit die Isomerie der beiden Azosäuren und in Folge dessen diejenige der entsprechenden Nitrotoluylsäuren. In meiner vorläufigen Mittheilung *) über dieselben habe ich versucht, auf Grund der Benzolhypothese eine Erklärung für die Constitution der γ-Nitrotoluylsäure zu geben. Ich werde bei meinen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 1359.

Schlufsbetrachtungen darauf zurückkommen, woselbst sich herausstellen wird, dafs mindestens die Ladenburg'sche *) Benzolformel hierfür ausgeschlossen bleiben mufs.

Ist nun die Existenz einer γ-Nitrotoluylsäure, der (para-) Cymolreihe zugehörig, erwiesen, so trat mir gelegentlich dieser Versuche noch ein Umstand entgegen, welcher ebenfalls nach der aromatischen Hypothese nicht direct verständlich ist. Es betrifft dies die Constitution der Azoverbindungen im Allgemeinen. Nach Kekulé lassen sich an den Benzolkern nur einwerthige Gruppen bringen, unter Elimination der zu ersetzenden Wasserstoffe, nicht aber kann z. B. ein dreiwerthiges Element drei Wasserstoffe zugleich vertreten und ebenso ist es nicht denkbar, dafs ein Element die Bindung des Kohlenstoffkerns lockert. Wenn die im Folgenden nachgewiesene Identität der α- mit der β-Azotoluylsäure dagegen spricht, so bemerke ich aber zugleich, dafs dieser Fall ganz vereinzelt darsteht und beispielsweise bei den Azobenzoësäuren (siehe oben) kein Analogon findet. Man hat deshalb die später zu versuchende Erklärung mit grofser Vorsicht aufzunehmen.

X. *Azosäure aus α-Nitrotoluylsäure.*

Von der α-Nitrotoluylsäure ist schon seit längerer Zeit eine Amidoverbindung bekannt, welche sehr leicht mittelst Zinn und Salzsäure aus ihr dargestellt wird. Da ich gröfsere Mengen der ersteren als Nebenproduct bei der Bereitung des β-Nitrocymols gesammelt hatte, so erschien mir der Versuch einer Darstellung ihrer Azosäure von Interesse. Dieselbe wurde in ganz ähnlicher Weise, wie die beiden anderen ent-

---

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 355.

sprechenden Säuren erhalten und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schon im Aeufseren eine merkliche Uebereinstimmung mit der β-Azotoluylsäure. Vollständig trat dieselbe aber in ihrem Verhalten gegen die Lösungsmittel Alkohol, Aether und kochendes Wasser, in ihrer Eigenschaft, feine weifse mikroscopische Nadeln zu bilden und in ihrem Schmelzpunkt (183 bis 184°) hervor, welcher fast genau derjenige der β-Azotoluylsäure war (siehe oben).

Die analytischen Data, welche die Verbrennung einer leider sehr kleinen Menge der Säure aufwiesen, sind die folgenden :

0,0468 Grm. Substanz gaben 0,1113 CO_2 und 0,0218 H_2O = 64,85 pC. C und 5,18 pC. H.

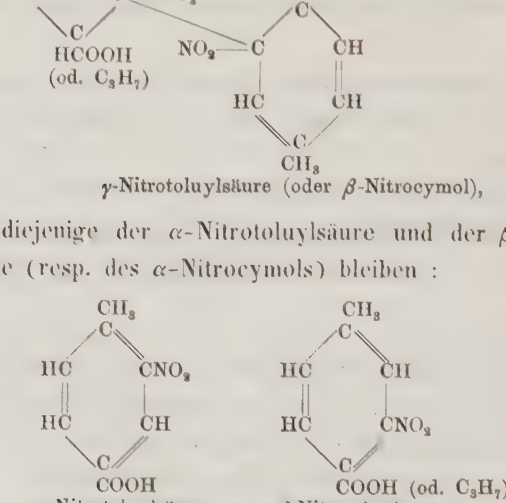
	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$
C	64,4
H	4,7.

Obwohl nun die Menge der angewendeten Substanz eine sehr kleine war, so glaube ich doch auf Grund der beschriebenen Versuche und Beobachtungen diese Säure als mit der β-Azotoluylsäure identisch erklären zu können.

Zur Deutung meiner Beobachtungen bemerke ich Folgendes. Kekulé hat durch die Annahme, dafs unter Umständen eine der zwei Bindungen, welche zwei Kohlenstoffatome im Benzolkern gegenseitig verbrauchen, sich lockern könne, seiner Hypothese eine weittragende Bedeutung gegeben. Solche aufgelöste Benzolkerne sind von demselben beispielsweise für die Campherkörper *) angenommen. Auf Grund dieser Vorstellung lassen sich nun auch Atomcomplexe aufzeichnen, in welchen eine durch Lockerung des Benzolkerns zur Ver-

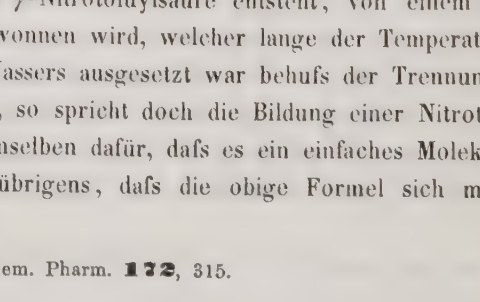
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 929.

fügung gestellte Affinität das Zusammenhalten von zwei Molekülen bewirkt. Hiernach wäre die Constitution der γ-Nitrotoluylsäure, resp. des β-Nitrocymols :



γ-Nitrotoluylsäure (oder β-Nitrocymol),

während diejenige der α-Nitrotoluylsäure und der β-Nitrotoluylsäure (resp. des α-Nitrocymols) bleiben :

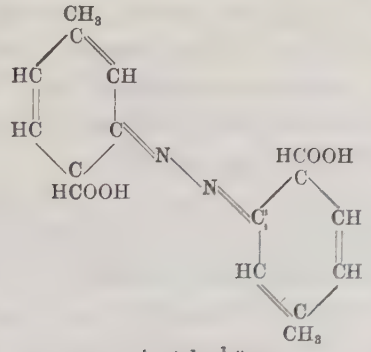


Ein triftigerer Grund, als die dadurch versuchte Einverleibung in die Benzolhypothese, kann für diese Formel kaum angeführt werden. Denn wenn auch das β-Nitrocymol, aus welchem die γ-Nitrotoluylsäure entsteht, von einem Rückstande *) gewonnen wird, welcher lange der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt war behufs der Trennung von α-Nitrocymol, so spricht doch die Bildung einer Nitrotoluylsäure aus demselben dafür, dafs es ein einfaches Molekül ist. Ich erwähne übrigens, dafs die obige Formel sich mit der

*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 315.

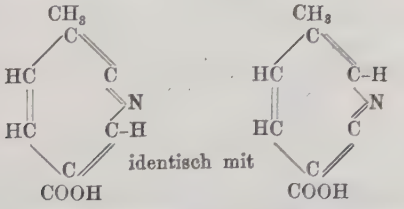
unlängst von Ladenburg *) gegebenen prismatischen Benzolformel durchaus nicht verträgt, weil nach dieser die Kohlenstoffaffinitäten in der Richtung der drei Raumdimensionen wirken, und das Molekül zusammenfällt, sobald eine Bindung gelockert wird. Ladenburg entscheidet sich auch in einem späteren Aufsatze wieder mehr für den Benzolring Kekulé's

Was nun die Constitution der Azotoluylsäuren anlangt, so habe ich in einer vorläufigen Mittheilung zwei eigenthümliche Formeln aufgestellt, von denen die eine, γ-Azotoluylsäure:



γ-Azotoluylsäure

der Ausdruck eines Atomcomplexes im Sinne der soeben erörterten Vorstellungen ist, während die andere, identische α- und β-Azotoluylsäure:

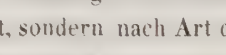


identische α- und β-Azotoluylsäure

ausdrückt, dafs hierin der Stickstoff als in den Kohlenstoffkern gleichsam eingeschoben anzunehmen sei. Man kann sich nun immerhin vorstellen, dafs nicht die γ-, sondern die β-Nitro-

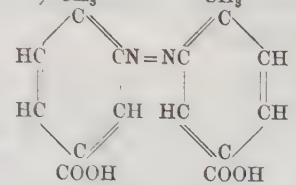
*) Ann. Chem. Pharm. **172**, 355.

toluylsäure die für erstere aufgestellte Formel besitze, und noch weiter, dafs nämlich ein solcher Atomcomplex nicht durch gelockerte Bindung des Benzolkerns, wie die obige Formel ausspricht, sondern nach Art der *Molekülverbindungen in festen Verhältnissen* *) zusammengesetzt sei.



Unseren heutigen Anschauungen gemäfs bestehen nun aber Azoverbindungen aus zwei unter sich verbundenen Atomcomplexen, und da Kekulé zufolge nur eine einwerthige Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Benzolkern eintreten kann, so ist es der Stickstoff dieser Verbindungen, welcher vermöge seiner Dreiwerthigkeit mit zwei Bindungen unter sich das Molekül zusammenhält.

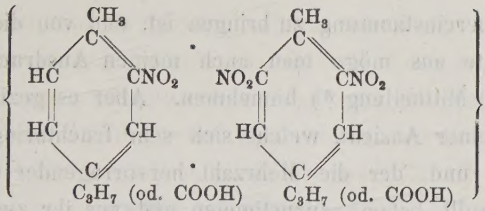
Nimmt man daher an, dafs die β-Nitrotoluylsäure ein durch Zusammenlagerung von zwei Molekülen α-Nitrotoluylsäure gebildetes Doppelmolekül repräsentirt, folglich mit der letzteren nur physikalisch isomer ist, so ergiebt sich von selbst, dafs ihre Azosäure mit der α-Azotoluylsäure identisch sein mufs :



identische α- und β-Azotoluylsäure.

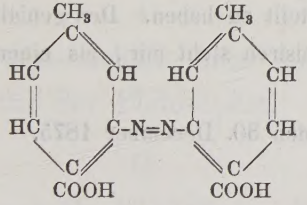
Hiernach käme dem α-Nitrocymol und der durch dessen Oxydation entstehenden β-Nitrotoluylsäure folgende graphische respective Formel zu :

*) Naumann, Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872.



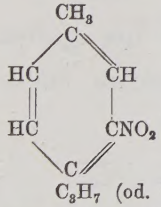
α-Nitrocymol
(oder β-Nitrotoluylsäure)

und die γ-Azotoluylsäure würde einfach durch das Schema



γ-Azotoluylsäure.

repräsentirt werden können, somit das β-Nitrocymol und die γ-Nitrotoluylsäure folgende resp. Zusammensetzung besitzen:



β-Nitrocymol (oder γ-Nitrotoluylsäure)

und damit nach der herrschenden Benzolhypothese eingereiht werden.

Zum Schlusse habe ich dem Obigen nur noch Weniges hinzuzufügen. In wie fern die hier beschriebenen Beobachtungen einige Consequenzen der Benzolhypothese zu erschüttern im Stande sein mögen, wage ich nicht zu entscheiden. Es ist freilich eine Hypothese immer der Art, dafs sie unhaltbar wird, sobald eine einzige Thatsache auftritt, die nicht mit

ihr in Uebereinstimmung zu bringen ist, und von diesem Gesichtspunkte aus möge man auch meinen Ausdruck in der vorläufigen Mittheilung *) hinnehmen. Aber es geziemt sich, so lange einer Ansicht, welche sich sehr fruchtbringend gezeigt hat und der die Mehrzahl hervorragender Chemiker Beifall gezollt haben, zuzustimmen und aus ihr zweifelhafte Fälle zu erklären, als keine bessere für sie am Platze steht.

Demgemäfs glaube ich auch meine theoretischen Erörterungen aufgestellt zu haben. Den genialen Gedankengang Kekulé's zu kritisiren steht mir, als einem Jüngeren, um so weniger zu.

Marburg, den 30. December 1875.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 256.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.

THESEN.

I.

Die Naturwissenschaft steht im innigen Zusammenhange mit der Philosophie.

II.

Das Wasserstoffmolekül kann ebensowohl aus vier, als aus zwei Atomen bestehen.

III.

Es ist nicht nöthig, auf Grund der Lehre von der constanten Valenz ungesättigte Verbindungen anzunehmen.

IV.

Es giebt mehr als drei isomere Biderivate des Benzols. Die Kekulé'sche Benzolformel trägt nicht allen Thatsachen Rechnung.

V.

Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen können auch zwischen zwei gleichartigen Molekülen angenommen werden.